

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000158588 A**

(43) Date of publication of application: **13.06.00**

(51) Int. CI

**B32B 15/08
B21D 22/20
B32B 27/36
C08L 67/02**

(21) Application number: **10340364**

(22) Date of filing: **30.11.98**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(72) Inventor: **IWASA HIROKI
YAMANAKA YOICHIRO
SUZUKI TAKESHI
SHIGENO MASAHIKO
WATANABE SHINSUKE**

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED METAL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a laminated metal plate suitable as a material of a metal can excellent in moldability, impact resistance, taste characteristics and retort whitening resistance.

SOLUTION: When a biaxially stretched polyester film comprising polyester wherein 93 mol% or more of a constitutional unit is an ethylene terephthalate unit and characterized by that a crystal size x of a (100)

surface obtained by X-ray diffraction measurement is 6 nm or less is laminated to at least the single surface of a metal plate, the temp. T_0 of the metal plate at the start time of lamination is set to the m.p. T_f of the film or higher and the temp. T_l of the metal plate on the outlet side of a laminating roll nip is set to the m.p. T_f of the film or lower and, further, a laminating index K defined by $K=(T_0-T_f) \times t/(T_0-T_l)$ (wherein t is a nip time) is set to 1-20 msec.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-158588

(P 2 0 0 0 - 1 5 8 5 8 8 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51) Int. Cl. 7
B 32 B 15/08
B 21 D 22/20
B 32 B 27/36
C 08 L 67/02

識別記号

1 0 4

F I

B 32 B 15/08

B 21 D 22/20

B 32 B 27/36

C 08 L 67/02

テマコード (参考)

1 0 4 A 4F100

G 4J002

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-340364

(22) 出願日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 岩佐 浩樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本
钢管株式会社内

(72) 発明者 山中 洋一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本
钢管株式会社内

(74) 代理人 100097272

弁理士 高野 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供する。

【解決手段】 構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ χ が6nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20ms⁻¹cの範囲内にしてラミネートする。但し、 $K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$ 、t:ニップ時間。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ χ が6nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20ms⁻¹の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、t : ニップ時間

【請求項2】 ニップ時間tが0.005~0.05s⁻¹の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項3】 ポリエステルの構成単位の96モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項4】 フィルムの面配向係数が0.15以下であることを特徴とする請求項1~請求項3のいずれかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【請求項5】 ポリエステルの融点が246℃以上、280℃以下であることを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載のラミネート金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は容器用フィルムラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れる、絞り加工やしごき成形等の成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴の素材に好適なラミネート金属板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板等の金属板あるいは該金属板にめつき等各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、ラミネート金属板には次のような特性が要求される。

(1) フィルムと金属板との接着性に優れていること。
(2) 成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。

- (3) 金属缶に対する衝撃によって、フィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。
(4) 缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと(以下味特性と記載する)。
(5) 絞り成形や蓋成形の後、印刷やシール剤硬化のため、あるいは内容物充填後の蒸気殺菌工程において、加熱を受けた際に、フィルム外観が白く変色しないこと(耐レトルト白化性)。

【0004】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開平2-57339号公報には特定の結晶性を有する金属板ラミネート用共重合ポリエステルフィルム等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に優れたラミネート性と優れた味特性が要求される用途では十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0005】また、特開平10-44233号公報には、特定の構造を有する金属板ラミネート用ポリエステルフィルム等が開示されている。この提案によって多岐にわたる要求特性が解決されるが、缶に成形する際の成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる難点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにあり、成形性、耐熱性、耐衝撃性、味特性に優れるラミネート金属板の製造方法、特に絞り成形やしごき成形等の成形加工によって製造される成形性、耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性に優れた金属缶の素材に好適なラミネート金属板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、以下の手段によって達成できる。

【0008】(1) 構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ χ が6nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度 T_0 をフィルムの融点 T_f 以上、ラミネートロールニップ出側の金属板の温度 T_1 をフィルムの融点 T_f 以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1~20ms⁻¹の範囲内にしてラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、 t : ニップ時間

【0009】(2) 前記(1)において、ニップ時間 t が0.005~0.05secの範囲内であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0010】(3) 前記(1)または(2)において、ポリエステルの構成単位の96モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0011】(4) 前記(1)~(3)において、フィルムの面配向係数が0.15以下であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0012】(5) 前記(1)~(4)において、ポリエステルの融点が246°C以上、280°C以下であることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、銳意検討の結果、構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルを二軸延伸し特定のX線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ χ を有するフィルムを用いて、ラミネートの際の熱履歴を制御することにより、製缶工程での加熱履歴を経た後も、成形性、味特性が良好で、特に耐衝撃性と耐白化性に優れるラミネート鋼板を得られることを見出したことに基くものである。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、レトルト処理などの熱処理の後で味特性を良好にする点で、エチレンテレフタレート単位が93モル%以上であることが必要であり、より好ましくは96モル%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特性が良好であるので望ましい。

【0015】一方、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えばイシフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

【0016】一方、グリコール成分としては例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上併用してもよい。

【0017】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0018】本発明で用いるポリエステルは、好ましく少量共重合される成分としては、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸、イソフタル酸などがあるが、味特性が厳しい用途ではエチレンテレフタレートが96モル%以上、特に好ましくは98モル%以上であることが好ましい。

【0019】本発明で用いるポリエスエルの融点は好ましくは246°C以上、280°C以下、さらに好ましくは250°C以上、275°C以下である。融点が246°C未満であると耐熱性が低下し好ましくないことがある。また融点が280°Cを越えるとラミネート性、成形性が悪化し好ましくないことがある。

【0020】本発明で用いるフィルムは、上記ポリマを2種以上ブレンドして使用してもかまわない。

【0021】本発明で用いるフィルムは、耐熱性、味特性の点で、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよいが、二軸延伸フィルムはラミネート性の点から、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ χ が6nm以下であることが必要であり、好ましくは5.5nm以下、より好ましくは、5nm以下、特に好ましくは4.5nm以下である。(100)面の結晶サイズ χ が6nmを超えるとラミネート性が不充分である。ここで(100)面の結晶サイズ χ は、反射X線回折によりScherrerの式を用いて求められる。

【0022】6nm以下の(100)面の結晶サイズは、フィルムを構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件等により決定され、これらを任意に設定することにより達成できる。例えば、熱処理温度を低くしたり、熱処理時間を短くすると良いが、フィルムに要求される特性を満たす範囲でなければならない。

【0023】本発明で用いるフィルムは、よりラミネート性、味特性を向上させる点からポリエステルの固有粘度が0.5dL/g以上が好ましく、さらに好ましくは0.6dL/g以上、特に好ましくは0.63dL/g以上である。固有粘度が0.5dL/g未満ではオリゴマの溶出などにより味特性が悪化するため好ましくない。

【0024】さらに本発明で用いるフィルムにおいて、面配向係数が、0.15以下であることが金属板のラミネート性やその後の成形性、耐衝撃性を良好とする点で好ましいが、特により一層ラミネート性を良好とする点で、0.145以下であることが好ましく、さらに好ま

しくは0.14以下である。面配向係数が高すぎるとラミネート性のみならず成形性をも悪化させる。そのため缶成形後の味特性も低下する。

【0025】本発明で用いるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01～3.5重量%、さらに好ましくは0.01～2.5重量%、特に好ましくは0.01～2.0重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても優れた味特性を維持する上で望ましい。このことは、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001～1重量%添加してもよい。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマ製造時に添加しても良い。

【0026】また、味特性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは25 ppm以下、さらに好ましくは20 ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が25 ppmを越えると味特性に劣る。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を25 ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において155℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ペント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等を挙げることができる。

【0027】本発明で用いるフィルムは単層、積層いずれも使用できる。本発明の二軸延伸フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、3～50 μmであることか好ましく、さらに好ましくは5～35 μmであり、特に好ましくは8～30 μmである。積層にて使用される場合、熱可塑性ポリマ、熱硬化性ポリマなどのポリマを積層してもよく、ポリエステル、例えば高分子量ポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール、イソフタル酸残基骨格を有する共重合ポリエチレンテレフタレート、さらにジエチレングリコールを添加、共重合したポリエステルなどが好ましく使用される。

【0028】本発明で用いるフィルムの製造方法としては、特に限定されないが例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャスティングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。延伸方式としては、同時二軸、逐次二

軸延伸いずれでもよいが、該未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸、熱処理し、目的とする面配向度のフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.6～4.2倍、好ましくは1.7～4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。また、延伸速度は1000～20000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移温度以上ガラス転移温度+100℃以下であれば任意の温度とすることができますが、通常は80～170℃が好ましい。更に二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は120℃以上245℃以下の任意の温度とすることができますが、好ましくは120～240℃である。また熱処理時間は任意とすることができますが、通常1～60sec間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および／または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。さらに、再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0029】また、本発明で用いるフィルムの取扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01～1.0 μmの公知の内部粒子、無機粒子および／または有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される粒子が0.01～50重量%含有されていることが好ましい。特に平均粒子径0.1～5 μmの内部粒子、無機粒子および／または有機粒子が0.01～3重量%含有されていることが缶内面に使用されるフィルムとして好ましい。

【0030】内部粒子の析出方法としては公知の技術を採用できるが、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行うことができる。10 μmを越える平均粒子径を有する粒子を使用するとフィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。

【0031】無機粒子および／または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリナイト、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができ

る。これらの内部粒子、無機粒子および／または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0032】さらに、缶内面に使用される場合、中心線平均粗さR_aは好ましくは0.005～0.07μm、さらに好ましくは0.008～0.05μmである。さらに、最大粗さR_tとの比R_t/R_aが4～50、好ましくは6～40であると高速製缶性が向上する。

【0033】また本発明で用いるフィルム上には各種コーティングを施しても良く、その塗布化合物、方法、厚みは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されない。

【0034】次に、前記フィルムのラミネート方法について説明する。通常のラミネート金属板の製造を考えると、熱せられた金属板にフィルムを接触させ、ロールで圧着して、金属板界面のフィルム樹脂を溶融させて、金属板に濡れさせることによって、金属板とフィルムの接着を行っている。

【0035】本発明が対象とする二軸延伸ポリエスチルフィルムを前記の方法で金属板にラミネートすると、加熱された金属板によって、フィルムー金属板界面でフィルム樹脂が融解する。緩和時間T_{1ρ}で表現される抑制された分子運動性は、一旦フィルムが溶融してしまうと、この抑制効果が解消されて、加熱によって容易に結晶化を起こし、成形加工熱や成形後の加熱工程、内容物の充填後の高温殺菌工程で、この接着界面に結晶成長し、密着性の劣化やフィルム外観の白化、加工性の劣化等が生じる。

【0036】本発明者等による詳細な検討の結果、ラミネートに際して、このフィルムの分子運動性の抑制機能を失わせないためには、高温の金属板に接している時間を厳しく制限、特に、金属板がフィルムの融点以上の温度でフィルムと接している時間を厳密に制約する必要があることが判明した。

【0037】また、ラミネート金属板を容器用途に用いる場合、ラミネート後水冷されるまでのフィルム温度も成形性や耐衝撃性に大きく影響することも判明した。すなわち、ラミネート後水冷までのフィルム温度は、高いほどラミネート後の成形性能が優れるものの、フィルムが融点を超えると耐衝撃性がなくなり、かつ結晶化抑制効果も失われて、製缶工程中の加熱によって、この加熱工程後、成形性もフィルムの密着性もなくなってしまう。逆にラミネート後水冷までのフィルム温度が低いと、耐衝撃性が優れるものの、ラミネート金属板のフィルム加工性が不十分になり、高度の成形に耐えられない。

【0038】フィルムの温度は、ラミネート時点で、金属板に接する面が最も高い。ラミネート時の金属板の温度とラミネート時間を制限することによって、フィルムの持っている加工性や耐衝撃性、耐レトルト白化性を維持できることが判明した。これは、樹脂の溶融には、温

度と時間が必要であるため、極めて短時間の高温状態であれば、融点以上の温度であっても、溶融せず、フィルムの本来持っている物性を実質的に残存させた状態で、金属板と接する側のフィルムの極表層部が、金属板の表面にそって変形するため、良好な接着が可能となっているものと考えられる。

【0039】従来より行われているラミネート方法では、ラミネートに際して、短時間融着の達成が困難なため、より高速でのラミネートが必要である。

10 【0040】高度の成形が可能で、且つ製缶工程で加熱後も密着性に優れるようにするには、金属板をフィルム融点より高温にしてラミネートをはじめ、できるだけ短時間でロールによるフィルム圧着を行いフィルム温度をフィルムの融点以下の温度に下げることが不可欠であり、さらにニップをでたラミネートフィルムを、できるだけ短時間でガラス転移点以下の温度まで冷却することも重要であることもわかった。

【0041】このような知見に更に検討を加えた結果、フィルムのラミネート方法としては、以下に記載する方法が好適であることが明らかになった。

【0042】本発明においては、前記の二軸延伸ポリエスチルフィルムを金属板にラミネートする際に、ラミネート開始時の金属板の温度T₀をフィルムの融点T_fの温度以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度T₁をフィルムの融点T_f以下にするとともに、更に下式で定義されるラミネートインデックスKを1～20ms e cの範囲内にしてラミネートする必要がある。

$$K = (T_0 - T_f) \times t / (T_0 - T_1)$$

但し、t : ニップ時間

30 【0043】ラミネートインデックスKが1ms e c未満では、フィルムが金属板に接着するのに充分でなく、加工に耐えないと加工中に剥離する。また20ms e cを超えると、金属板との密着面の近傍の分子運動性の抑制効果が失われてしまう。そのまでの成形性能は得られるが、成形後フィルムの歪み取りなどの加熱を受けると、ラミネート金属板のフィルムと金属板界面近傍に、球晶が成長し、密着性や加熱された後の成形性能、内容物充填後の殺菌工程での白化等が生じてしまう。ラミネートインデックスKのより好ましい範囲は2～15ms e c、特に好ましい範囲は5～10ms e cである。

【0044】良好な密着性、耐レトルト白化性、加工性を得るために、ラミネート開始時の金属板温度T₀をフィルムの融点T_f以上、ラミネートロールのニップ出側の金属板の温度T₁をフィルムの融点T_f以下にする。

【0045】ラミネート開始時の金属板温度T₀がフィルム融点+40℃を超えるとラミネート界面でフィルムが溶融しやすくなり、またフィルム融点+2℃を下回ると、短時間のラミネートでは、金属板とフィルムを密着させることが不十分となって、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、ラミネート開始時の金属

板温度 T_b は、フィルム融点+2℃～フィルム融点+40℃の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲はフィルム融点+10℃～フィルム融点+40℃の範囲、特に好ましい範囲は、フィルム融点+20℃～フィルム融点+30℃の範囲である。

【0046】ニップ時間（ニップ長さ/ラミネート速度）が0.05secを超えるとラミネート時間が長すぎて、加工性と耐衝撃性のどちらかがの特性が低下する。また、0.005secを下回ると、金属板とフィルムを密着させることができなくなつて、加工後の密着性確保が困難となる場合がある。従って、好ましいニップ時間は0.005～0.05secであり、より好ましくは、0.01～0.04sec、特に好ましくは、0.015～0.03secである。

【0047】ニップ加圧力とは、ロール加圧力をニップ面積で割ったものであり、ニップ加圧力は1～30kg/cm²が好ましい。低すぎると、融点以上であっても、時間が短時間であるため、接着時の変形が充分でなく十分な密着性を得にくい。さらに、接着中の冷却効果も十分に得られない。加圧力が大きくて特に品質面の不都合はないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく、設備的な強度が必要となり、設備が大きくなつて不経済となる。加圧力のより好ましい範囲は5～20kg/cm²、特に好ましい範囲は5～15kg/cm²である。

【0048】また、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率が0.3secを超えると短時間でラミネートしながら、ラミネートロール入側と出側の板温度を前記所望の範囲にすることが困難になる。従って、ラミネートロール直径/ラミネート速度の比率は0.3sec以下にするのが好ましく、より好ましくは0.25sec以下、特に好ましくは0.2sec以下である。

【0049】ラミネート後水冷まで時間が5secを超えると結晶化が進行して、加工性、加工後密着性が劣化するので、5sec未満が好ましい。より好ましくは2sec未満、特に好ましくは1sec未満である。なお、ラミネート時間は短くても特に不都合はない。水冷に際しての水温は、特に規定はしないが、フィルムのガラス転移点以下の温度が好ましい。2層以上のフィルムにあっては、ガラス転移点が低い方の温度以下であることが好ましい。

【0050】また、必要によっては、ラミネートした後、表面にパラフィン系等のワックスを塗布して、製缶の加工に際して潤滑性能を付与してもかまわない。

【0051】本発明の金属板とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムク

ロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして6.5～150mg/m²のクロム層と5～30mg/m²の水和酸化物を金属クロムの上層に有する金属板が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどを設けてもいい。スズメッキの場合0.5～15mg/m²、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8～20g/m²のメッキ量を有するものが好ましい。

【0052】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため好ましく使用することができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0054】金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した、調質度T4CA、寸法0.196mm×920mmの冷延鋼帶を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130mg/m²、クロム酸化物15mg/m²のめっき施したTFSを準備した。

【0055】また、二軸延伸ポリエステルフィルムとして、厚さ25μmの1層又は2層からなるPETフィルムを準備した。

【0056】準備した金属板に準備した二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、ラミネート時のTFSの板温を282℃に加熱し、幅1400mmのラミネートロールで加圧してフィルムを両面にラミネートした。ラミネート後水温75℃の蒸留水中で冷却した後、両面にロールコーテーを用いてパラフィンワックスを片面あたり50mg/m²塗布し、巻き取り、ラミネート金属板を製造した。2層フィルムの場合は、B層がラミネート面になるようにラミネートした。前記で得たラミネート金属板の性能を調査した。

【0057】準備した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性、ラミネート条件および性能の調査結果を表1に記載した。なお表中の略号は以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート

PET/I：イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（数字は共重合モル%）

【0058】また、フィルムの特性は下記の(1)～(4)、ラミネート金属板の特性は下記の(5)～(9)の方法により測定、評価した。更に、(5)～(9)の評価結果について、総合評価を行い、(5)～

(9) の評価が何れも良以上のものを総合評価: ○、何れかの評価で可以下の評価があつた場合、総合評価: ×とした。

【0059】 (1) 結晶サイズ χ

(100) 面の結晶サイズ χ を反射X線回折によりSche rrerの式を用いて求めた。ここで、測定X線波長は0. 15418 nm (CuK α) であり、(100) 面の回折はブラッグ角度約12. 7°に観測された。

【0060】 (2) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計 (パーキン・エルマー社製DSC-2型) により、10°C/minの昇温速度で測定した。

【0061】 (3) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25°Cにおいて測定した。

【0062】 (4) 面配向係数

ナトリウムD線 (波長589 nm) を光源として、アッペ屈折計を用いて測定した。長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率 (N_x , N_y , N_z) から得られる面配向係数 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ を計算して求めた。

【0063】 (5) 成形性

試料を絞り成形機を用いて、順次絞り比 (成形前径/成形後径) 1. 6, 2. 1 および 2. 8 の3段階、80~100°Cにおいて成形可能温度領域で成形した缶を得た。第2段階及び第3段階の成形で得られた缶内に1%の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優 : 0. 001 mA未満

良 : 0. 001 mA以上0. 01 mA未満

可 : 0. 01 mA以上0. 1 mA未満

不可 : 0. 1 mA以上

【0064】 (6) 耐衝撃性

第3段階の絞り成形加工後、成形性の評価が良以上の缶について、水を満注し、各試験について10個ずつを高さ1. 25mから塩ビタイル床面に落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3sec後の電流値を読み

取り、10缶測定後の平均値を求め、以下の評価をした。

優 : 0. 001 mA未満

良 : 0. 001 mA以上0. 01 mA未満

可 : 0. 01 mA以上0. 1 mA未満

不可 : 0. 1 mA以上

【0065】 (7) 耐レトルト白化性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、水を満注したのち蓋を巻き締め、各試験について10個ずつを125°Cで30分間の加圧水蒸気中に保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

優 : 変化なし。

良 : ほとんど変化が認められない。

可 : 部分的にわずかに白化が認められる。

不可 : 全体に白化が認められる。

【0066】 (8) 加熱加工後密着性

第3段階の絞り成形加工後の缶について、200°Cで2分間加熱し、ワックス分を除去した後、缶上部をネックイン絞り加工を加え、統いて、蓋巻き締め用にフランジ成形を施した。このフランジ部分内外面のフィルムの密着程度を以下の基準で判定した。

優 : 変化なし。

良 : ほとんど変化が認められない。

可 : 端部にわずかにハガレが認められる。

不可 : フランジ全体にハガレが認められる。

【0067】 (9) 味特性

第3段階の絞り成形加工後の缶に120°C×30分の加圧蒸気処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40°C密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

優 : 臭気に全く変化が見られない。

良 : 臭気にほとんど変化が見られない。

可 : 臭気にやや変化が見られる。

不可 : 臭気に変化が大きく見られる。

【0068】

【表1】

	発明例 1	発明例 2	発明例 3	発明例 4	発明例 5	発明例 6	発明例 7	発明例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	PET/1 (S)	PET	PET/1 (12)	PET	PET	PET	PET	PET						
7 A項 融点(℃)	143	154	156	154	156	154	154	156	130	154	156	156	156	156
4 固有粘度	0.66	0.58	0.59	0.59	0.59	0.63	0.63	0.67	0.54	0.62	0.58	0.58	0.58	0.58
5 ポリマー/ポリマー単位比	94	99	99	99	99	99	99	99	87	99	99	99	99	99
A フルスラスト(μN)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱伝導率(λ)(W/mK)	1.1	4.8	4.3	3.6	4.7	4.6	4.5	4.5	5.0	7.0	4.8	4.8	4.8	4.8
表面粗さ(μm)	0.126	0.151	0.116	0.114	0.174	0.155	0.128	0.122	0.157	0.151	0.151	0.151	0.151	0.151
7.1-1 融解温度(℃)	211	201	202	202	181	202	203	251	187	215	215	210	212	212
7.1-2 溶解度	194	204	204	204	196	204	204	204	174	204	204	204	204	204
7.1-3 リンゴ酸	6.5	6.9	5.7	6.9	7.7	6.9	6.4	5.4	5.0	6.9	-3.2	0.7	21.1	21.7
条件 7.1-4 温度(℃)	210	220	250	220	170	220	220	250	120	220	210	120	150	150
7.1-5 厚さ(mm)	150	160	160	160	160	160	160	160	150	160	160	160	160	160
7.1-6 粒子密度(g/cm³)	0.13	0.13	0.11	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
7.1-7 正力(N)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
7.1-8 厚さ(mm)	45	45	45	45	70	45	45	45	45	50	45	45	45	45
7.1-9 表面圧(N/m²)	11.0	11.0	11.0	11.0	12.2	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
7.1-10 粒子密度(g/cm³)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
水溶性不溶物(%)	2000	2000	3000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
水溶性不溶物(%)	0.55	0.55	0.72	0.55	0.55	0.55	0.55	0.72	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
成形性(引張強力試験)	優/良	優/良	優/良	優/良	優/良	優/良	優/良	優/良	可/不可	可/不可	可/不可	可/不可	可/不可	可/不可
耐衝撃性	優	優	良	良	良	優	優	優	不可	一	一	一	一	可
味特性	優	優	優	優	優	優	優	優	不可	不可	優	優	優	優
耐	良	良	良	良	良	良	良	良	不可	良	不可	不可	不可	不可
耐熱加工後密着性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不可	不可	不可	不可
耐熱加工後密着性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不可	不可	不可	不可
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

【0069】本発明範囲を満足する発明例1～8は、何れも成形性が良好であり、さらに耐衝撃性～加熱加工後密着性の特性も良好で、総合評価が○である。

【0070】ポリエステルの構成単位が本発明に規定する範囲を外れる比較例1は、成形性が劣り、また耐衝撃性、味特性、耐レトルト白化性が劣る。フィルムの結晶サイズ λ が6 nmを超える比較例2は、成形性が劣り、また耐衝撃性、味特性が劣る。

【0071】ラミネートインデックスが本発明範囲を外れる比較例3～6は、本発明例に比べて成形性が劣り、

20 また耐レトルト白化性、加熱加工後密着性が本発明例に比べて明らかに劣る。比較例1～6はいずれも総合評価が×である。

【0072】

【発明の効果】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムラミネート金属板は缶などに成形する際の成形性に優れているだけでなく、味特性、耐衝撃性、耐レトルト白化性などに優れた特性を有し、成形加工によって製造される金属缶の蓋や胴等の素材として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 威

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(72)発明者 茂野 雅彦

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(72)発明者 渡辺 真介

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB01A AB03 AB07 AK41B

AK42B AL01B BA02 BA26

EA021 EH012 EH463 EJ192

EJ38B EJ462 EJ503 EJ691

EJ851 EJ943 EK06 GB16

JA04B JA20B JC00 JK09

JL00 JL01 YY00B

4J002 BC012 BC032 BG002 CF032

CF071 CP032 DE136 DE236

DG046 DH046 DJ016 DJ036

DJ056 FA082 FD016 GG01